

PAT-NO: JP401100820A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01100820 A
TITLE: HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTING MATERIAL
PUBN-DATE: April 19, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KONO, TSUKASA	
SADAKATA, NOBUYUKI	
AOKI, SHINYA	
NAKAGAWA, MIKIO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUJIKURA LTD	N/A

APPL-NO: JP62258779
APPL-DATE: October 14, 1987

INT-CL (IPC): H01B012/06 , C30B029/22 , H01L039/12 , C23C014/08 , H01B013/00

US-CL-CURRENT: [427/584](#) , [427/586](#) , [427/596](#)

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an excellent high temperature superconductor by sandwiching a layer formed via an MBE method between two layers of an A-B-C-D system formed via a laser deposition method, where A stands for Y and the like in group IIIa of the periodic table, B for Sr and the like in group IIa, C for Cu and the like in Ib group and Nb, and D for O and the like in group VI.

CONSTITUTION: The A-B-C-D system comprises a high temperature superconducting material, where A stands for one or more elements such as Y and Sc in IIIa group of the periodic table, C for two or more elements containing Cu among Ib group elements such as Cu and Ag, and Nb, or Cu and D for elements containing O among element VIb such as O and S and group VIIb elements such as F and Cl. And the high temperature superconductor of an oxide system having a three-layer structure is formed on a substrate 2. A superconducting layer 1a is formed on the substrate 2 via a laser deposition method, another superconducting layer 1b formed thereon via a molecular-beam epitaxial(MBE) method and another superconducting layer 1c further thereon via a laser deposition method. According to the aforesaid process, it is possible to obtain high critical current density and make film thickness larger.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

平1-100820

⑤ Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成1年(1989)4月19日
H 01 B 12/06	Z A A	8623-5E	
C 30 B 29/22	Z A A	Z-8518-4G	
H 01 L 39/12	Z A A	C-8728-5F	
// C 23 C 14/08		8722-4K	
H 01 B 13/00	H C U	Z-8832-5E	審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 高温超電導材

⑰ 特 願 昭62-258779

⑱ 出 願 昭62(1987)10月14日

⑲ 発 明 者 河 野 宰 東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉電線株式会社内
 ⑲ 発 明 者 定 方 伸 行 東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉電線株式会社内
 ⑲ 発 明 者 青 木 伸 哉 東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉電線株式会社内
 ⑲ 発 明 者 中 川 三 紀 夫 東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉電線株式会社内
 ⑲ 出 願 人 藤倉電線株式会社 東京都江東区木場1丁目5番1号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 志賀 正武 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

高温超電導材

2. 特許請求の範囲

A-B-C-D系

(ただし、AはY, Sc, La, Yb, Er, Ho, Dy等の
 周期律表Ⅲa族元素のうち1種以上を示し、Bは
 Sr, Ba, Ca等の周期律表Ⅱa族元素のうち1種以
 上を示し、CはCu, Ag, Auなどの周期律表Ⅰb族
 元素とNbのうちCuあるいはCuを含む2種以上
 を示し、DはO, S, Se等の周期律表Ⅵb族元素お
 よびF, Cl, Br等の周期律表Ⅶb族元素のうちO
 を含む1種以上を示す。)の高温超電導材であっ
 て、

レーザー蒸着法により形成されたA-B-C-D系
 のレーザー蒸着超電導層と、分子線エピタキシー(M
 BE)法により形成されたA-B-C-D系のMBE
 超電導層とを交互に積層して、上記レーザー蒸着超
 電導層およびMBE超電導層のうち少なくとも一

方の超電導層を2層以上積層してなることを特徴
 とする高温超電導材。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

この発明は、ジョセフソン素子や超電導記憶素
 子等の超電導デバイス、あるいは超電導マグネッ
 ト用コイルなどとして使用可能な高温超電導材に
 関するものである。

「従来の技術」

最近に至り、常電導状態から超電導状態に遷移
 する臨界温度(T_c)が液体窒素温度以上の高い値
 を示す酸化物系の超電導体が種々発見されつつあ
 る。そして、このような酸化物系の超電導体は、
 液体ヘリウムで冷却する必要のあった従来の合金
 系あるいは金属間化合物系の超電導体に比較して
 格段に有利な冷却条件で使用できることから、実
 用上極めて有望な超電導材料とされている。

ところで、このような酸化物超電導体における
 臨界温度(T_c)や臨界電流密度(J_c)等の超電導特
 性は、製造方法、製造条件などの種々のファクタ

ーにより変動することが知られている。そして、現在のところでは、分子線エビタキシー(以下、MBEと言う。)法、レーザ蒸着法等の薄膜形成手段により形成された超電導体が比較的良好な超電導特性を示す可能性があるとして有望視されている。

「 発明が解決しようとする問題点 」

ところが、MBE法を用いれば、基体上に酸化物超電導体をエビタキシャル成長させることができ、高い臨界電流密度を示す酸化物超電導体を得ることができるが、成膜速度が遅いため、膜厚の厚い酸化物超電導体を得るのに長時間かかり、製造効率が悪い問題がある。一方、レーザ蒸着法は成膜速度を速くすることが可能であり、厚い超電導層でも比較的短時間で生成できる利点を有している。

本発明は、前記問題に鑑みてなされたもので、成膜速度の速いレーザ蒸着法と先のMBE法の各々の長所を生かし、十分な膜厚を有し、電流容量が大きいとともに、製造効率も高い高温超電導材

形成されたレーザ蒸着超電導層と、高い臨界電流密度が得られる分子線エビタキシー(MBE)法により形成されたMBE超電導層とを交互に積層して、上記レーザ蒸着超電導層およびMBE超電導層のうち少なくとも一方の超電導層を2層以上積層して構成したので、少なくとも一つのレーザ蒸着超電導層がMBE超電導層の上に形成されることになり、これによりこのレーザ蒸着超電導層がすぐ下のMBE超電導層を成長核として結晶配向を揃えて成長する。

以下、この発明を二つの例を挙げて詳細に説明する。

この発明の酸化物系の高温超電導材の一例を第1図に示す。

この例の超電導材1は、基体2の表面に形成されたものであって、この基体2上にレーザ蒸着法によって形成された第一の超電導層1a(レーザ蒸着超電導層)とこの第一の超電導層1a上にMBE法によって形成された第二の超電導層1b(MBE超電導層)とこの第二の超電導層とこの第二の超

を提供することを目的とする。

「 問題点を解決するための手段 」

本発明は、前記問題点を解決するために、A-B-C-D系(ただしAはY, Sc, La, Yb, Er, Ho, Dy等の周期律表Ⅲa族元素のうち1種以上を示し、BはSr, Ba, Ca等の周期律表Ⅱa族元素のうち1種以上を示し、CはCu, Ag, Auなどの周期律表Ⅰb族元素とNbのうちCuあるいはCuを含む2種以上を示し、DはO, S, Se等の周期律表Ⅵb族元素およびF, Cl, Br等の周期律表Ⅶb族元素のうちOを含む1種以上を示す。)の高温超電導材であって、レーザ蒸着法により形成されたA-B-C-D系のレーザ蒸着超電導層と、分子線エビタキシー(MBE)法により形成されたA-B-C-D系のMBE超電導層とを交互に積層して、上記レーザ蒸着超電導層およびMBE超電導層のうち少なくとも一方の超電導層を2層以上積層してなるものである。

「 作用 」

短時間で厚い成膜が可能なレーザ蒸着法により超電導層1b上にレーザ蒸着法によって形成された第三の超電導層1c(レーザ蒸着超電導層)との3層からなるものである。

このような超電導材1の形成方法について説明する。

まず、基体2を用意する。この基体2には、例えば板材、線材、テープ材、筒状体、柱状体など、種々の形状のものが用いられる。また、このような基体2の構成材料としては、酸化物系の高温超電導材の生成時に加える熱処理時の高熱に耐える材料が選択され、具体的には、銀、金、白金、アルミニウム、銅等の金属材料、あるいは、これらの合金材料、またはこれら金属または合金の窒化物、炭化物、あるいは、ステンレス鋼などであり、更にはチタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)、アルミナ(Al_2O_3)、シリコン(Si)、シリカ(SiO_2)、ニオブ酸リチウム(LiNbO_3)、サファイア、ルビー等の結晶材料などが好適に用いられる。

次に、このような基体2の表面に3層構造の酸化物系の高温超電導材1を形成する。この例の高

温超電導材1の形成工程は、連続した三つの工程からなっている。すなわち、第1の工程ではレーザ蒸着法を用いて第一の超電導層1aを形成し、第2の工程ではMBE法を用いて上記第一の超電導層1aを成長核として第一の超電導層1a上に第二の超電導層1bを形成し、第3の工程ではレーザ蒸着法を用いて第二の超電導層1b上に第3の超電導層1cを形成する。

第1の工程におけるレーザ蒸着法は、例えば第2図に示すレーザ蒸着装置を用いて行われる。第2図に示す装置は、内部を真空雰囲気や酸素ガス雰囲気に保持可能な容器10と、この容器10の側方に付設されたレーザビーム発射装置9を具備して構成されている。

前記容器10の内部には、基板ホルダ11と円筒状の回転基材12が対向して設けられ、回転基材12の側方側の容器10の外壁には導入孔が形成され、この導入孔にはZnSeなどからなる透明窓14が装着されている。また、容器10の内部であって基板ホルダ11の側方には、凹面鏡15

周期律表Ⅵb族元素のうちOあるいはOを含む2種以上を示す)のものが用いられる。なお、この酸化物超電導体の各構成元素の組成は、例えば、 $Y-Ba-Cu-O$ 系の酸化物高温超電導体の場合、 $Y:Ba:Cu:O = 1:(1\sim 3):(2\sim 4):(7-\delta)$ とされ、 δ は $0 \leq \delta \leq 5$ の範囲とされる。

第2図に示す構造のレーザ蒸着装置を使用して第一の超電導層2aを形成するには、基板ホルダ11に基板2を装着し、容器10の内部を酸素雰囲気とし、所定の温度にするとともに、回転基材12を回転させる。次いでレーザビーム発射装置9から発射したレーザビームを凹面鏡15を介して回転基材12に照射して回転基材12の外周部を蒸発させ、蒸発原子を基板2に蒸着させる。このような処理によって基板2の上面に第一の超電導層1aを形成することができる。

以上のように形成された第一の超電導層1aは、レーザ蒸着法で形成されたものであるために、緻密で一般的な結晶構造を有している。なお、このようなレーザ蒸着法によれば、レーザの出力調節と、

がその鏡面部分を前記回転基材12と透明窓14に向けるように設置されていて、レーザビーム発射装置9から容器内に透明窓14を介して入射されたレーザビームを前記回転基材12に照射できるようになっている。一方、基板ホルダ11には回転基材12に対向して基板2が装着されるとともに、基板ホルダ11には基板2を加熱可能なヒータ16が付設されている。なお、回転基材12は容器10の内部に設けられた図示略の回転装置によってその周回りに回転自在に支持されている。

前記回転基材12は、酸化物超電導体から構成され、具体的にはA-B-C-D系(ただしAは、Y, Sc, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luなどの周期律表Ⅲa族元素のうち1種あるいは2種以上を示し、BはSr, Ba, Ca, Be, Mg, Raなどの周期律表Ⅱa族元素のうち1種あるいは2種以上を示し、CはCu, Ag, Auの周期律表Ⅰb族元素とNbのうちCuあるいはCuを含む2種以上を示し、DはO, S, Se, Te, Poなどの周期律表Ⅵb族元素およびF, Cl, Br等の

回転基材12の回転速度の調節と、回転基材12の温度調節により0.5～1.0時間で1μm程度の厚さの超電導層を形成することができる。

次に、前記第一の超電導層1aの上に、MBE法を用いて第二の超電導層1bを形成する第2の工程を実施する。この第2の工程で用いるMBE装置は、真空状態で蒸発源(分子線源)から飛散させた分子や原子を反応させて、ホルダに装着した基板2上に超電導層をエピタキシャル成長させるもので、このMBE法により成膜すると、レーザ蒸着により成膜する場合に比較して臨界電流密度を向上させることができる。なお、反応時の前記基板2の温度は、600～1000℃程度が好ましい。また、この工程では、予め酸化物超電導体の種類、組成などに応じて複数の蒸発源を用意する必要がある。この蒸発源は、酸化物超電導体を構成する元素を含む材料、あるいは、この材料と前記酸化物超電導体との混合物などを仮焼、焼結するなどして得ることができる。

そして、このような第2の工程により形成され

た第二の超電導層1bは、その膜厚が薄いものであるが、酸化物超電導体をエピタキシー成長させることによって結晶配向が制御されていることから、特に臨界電流密度(J_c)などの超電導特性が良好なものとなる。

次に、このようにして基板2上に第一の超電導層1aおよび第二の超電導層1bを形成した後、第二の超電導層1b上に上記第一の超電導層1aを形成した方法と同様な方法によって第三の超電導層1cを形成する。

このような第3の工程で形成された第三の超電導層1cは、第二の超電導層1bの良好な結晶配向性にならって結晶配向が揃い、良好な超電導性を示すものとなる。

このようにして形成された高温超電導材1に対しては、必要に応じて酸素ガスを含む雰囲気中で熱処理することができる。この熱処理は、例えば処理温度400～1000℃、処理時間1～100時間の条件で行なわれる。このような熱処理により、高温超電導材1内の各構成元素が更に十分

に反応しあうことから、高温超電導材1の超電導特性の向上を図ることができる。

なお、熱処理時の雰囲気には、酸素ガス以外に、S, Seなどの周期律表Ⅵb族元素のガスまたはF, Cl, Brなどの周期律表Ⅶb族元素のガスを含めることもできる。これらの元素ガスは、得られた高温超電導体の構成元素の一部として結晶内部に侵入し、超電導特性の向上に寄与するものとなる。また、高温超電導材1が形成された基板2として、銀あるいは銀合金からなるものを用いれば、熱処理雰囲気中の酸素が基体1の内部を透過することから、第一の超電導層1aに十分な酸素を供給することができ、このようにしても超電導特性を向上させることが可能となる。

このような高温超電導材1にあつては、3層の超電導層のうち2層をレーザ蒸着法により形成したので、短時間で所望の膜厚を確保することができる。また、MBE法により形成された第二の超電導層1b上にレーザ蒸着法により第三の超電導層1cを形成したので、この第三の超電導層1cが

第二の超電導層1bを成長核として成長し、これにより第三の超電導層1cの結晶配向性が揃って高い臨界電流密度を示すものとなる。更に、この高温超電導材1に対して酸素雰囲気中で熱処理すれば、高温超電導材1の内部に酸素を十分に供給でき、高温超電導材1における超電導特性の向上を図ることができる。

第3図は、この発明の高温超電導材の他の例を示す図である。

この例の高温超電導材3は、基体2の表面に形成されたものであって、この基体2上にMBE法によって形成された第一の超電導層3aとこの第一の超電導層3a上にレーザ蒸着法によって形成された第二の超電導層3bとこの第二の超電導層3b上にMBE法によって形成された第三の超電導層3cとの3層からなるものである。

このような高温超電導材3によれば、MBE法により形成された第一の超電導層3aの上にレーザ蒸着法により第二の超電導層3bを形成し、その上にMBE法により第三の超電導層3cを形成

したので、第一の超電導層3aの良好な結晶配向性にならって第二の超電導層3bおよび第三の超電導層3cの結晶配向が揃うことから、これら各層からなる高温超電導材3全体の結晶配向が良好に制御され、高い臨界電流密度を示すものとなる。また、3層構造のうち第一の超電導層3aと第三の超電導層3cの2層をMBE法により形成して臨界電流密度を高めるようにしたので、この高温超電導材3に超電導電流を流せば、その電流の大半がこれら2層の内部を流れることから、高温超電導材3全体で多くの超電導電流を流すことが可能である。更に、表面に露出している第三の超電導層3cをMBE法により形成して臨界電流密度に余裕を持たせてあるので、その表面に機器、配線材料などを接続した場合にも接続部の劣化による臨界電流密度の低下は問題にならない。

「実施例」

第2図に示す装置と同等の構成のレーザ蒸着装置と図示略のMBE装置を用いて高温超電導材を製造した。

まず、基板ホルダに SrTiO_3 製の基板を装着するとともに、回転基材として円筒状の、 $\text{Y}_{1-\delta}\text{Ba}_{2\delta}\text{Cu}_{0.8}\text{O}$ ($7-\delta$)製の基材を用い、容器の内部を 10^{-3}Torr の真空雰囲気とした。次に炭酸ガスレーザービームを発射して回転基材に照射するとともに回転基材を10回/秒で回転させた。以上の操作により回転基材の原子をレーザーによって熔融飛散させて基板表面に厚さ $0.3\mu\text{m}$ の第一の超電導層を形成した。

続いて前記第一の超電導層を形成した基板をMBE装置にセットし、基板の表面に Y_2O_3 と、 BaCO_3 と、 CuO の蒸発源を用い、 $\text{Y}_{1-\delta}\text{Ba}_{2\delta}\text{Cu}_{0.8}\text{O}$ ($7-\delta$)の組成であって、厚さ $0.1\mu\text{m}$ の第二の超電導層を形成した。

続いて前記第一および第二の超電導層を形成した基板を、前記第一の超電導層の形成操作に用いたものと同じレーザー蒸着装置にセットし、基板の表面に厚さ $0.3\mu\text{m}$ の第三の超電導層を生成させて厚さ $0.7\mu\text{m}$ の高温超電導材を得た。

この後、酸化雰囲気中において 900°C に2時

間加熱する熱処理を行って最終製品の高温超電導材を得た。

この高温超電導材は、

$$\text{臨界温度}(T_c) = 92.9\text{ K}$$

$$\text{臨界電流密度}(J_c) = 1.2 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$$

(77 K において)

を示し、優れた超電導特性が得られることが判明した。

「発明の効果」

以上説明したように本発明の高温超電導材は、レーザー蒸着法により形成された上記A-B-C-D系のレーザー蒸着超電導層とMBE法により形成された上記A-B-C-D系のMBE超電導層とを交互に積層して、上記レーザー蒸着超電導層およびMBE超電導層のうち少なくとも一方の超電導層を2層以上積層したので、薄膜層を複数積層したことによって単一層からなる高温超電導材より臨界電流密度を高めることができる上、少なくとも一つのレーザー蒸着超電導層がMBE超電導層の上に形成されることとなり、これによりこのレーザー蒸

着超電導層がすぐ下のMBE超電導層を成長核として結晶配向を揃えて成長する。したがって、成長速度の速いレーザー蒸着超電導層を結晶配向を揃えた状態で形成することができ、膜厚を厚くし、かつ臨界電流密度も高めることができる

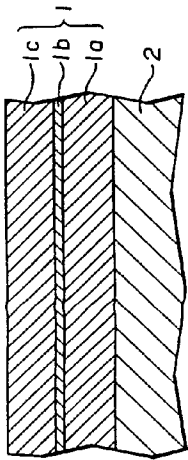
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を示す断面図、第2図は本発明の実施に用いるレーザー蒸着装置の一例を示す構成図、第3図は本発明の他の実施例を示す断面図である。

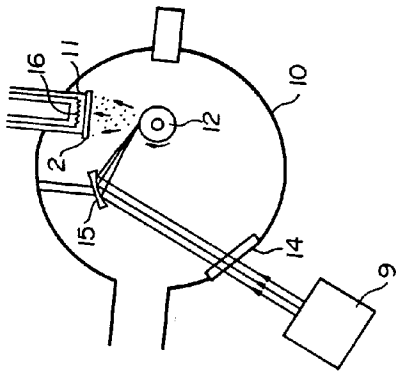
1, 3...高温超電導材、1a, 1c, 3b...レーザー蒸着超電導層、1b, 3a, 3c...MBE超電導層、2...基体。

出願人 藤倉電線株式会社

第1図



第2図



第3図

